

SÉRIE A, N° 51.

N° D'ORDRE :

58.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. Jean LOUVRIER.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES MONOALCOYL ET DIALCOYLCAMPRES
ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	} <i>Président.</i>	
WALLERANT,		} <i>Examineurs.</i>
BLAISE,		

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1910



RIE A, n° 51.

D'ORDRE :
58.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ

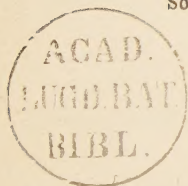
PAR

M. Jean LOUVRIER.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES MONOALCOYL ET DIALCOYLCAMPHRES
ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*
WALLERANT, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	Ch. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
Professeurs	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints ..	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Secrétaire.....	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	A. GUILLET.	

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE DE QUELQUES MONOALCOYL ET DIALCOYLCAMPHRES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

INTRODUCTION.

Le but de nos recherches a été de préparer un certain nombre de dérivés mono et dialcoylés du camphre en employant l'amidure du sodium, au lieu du métal alcalin, pour soder la molécule.

Baubigny ⁽¹⁾ puis Brühl ⁽²⁾ avaient déjà préparé l'éthylcamphre par l'action de l'iodure d'éthyle sur le camphre sodé à l'aide du sodium. Brühl ⁽²⁾ a de plus constaté la formation simultanée d'un corps distillant à une température plus élevée. Il supposa que c'était le diéthylcamphre mais ne l'identifia pas définitivement.

A cause du bornéol sodé formé par la réduction au moyen du sodium, les rendements obtenus sont très mauvais. De plus il est difficile, sinon impossible, d'obtenir un produit pur exempt d'éthylbornéol.

Minguin ⁽³⁾ a donné un procédé général de préparation des

⁽¹⁾ *Zeitschaft fur chemische*, 1866, p. 409.

⁽²⁾ *D. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3382.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1369.

monoalcoylcamphres de la série grasse, en partant des éthers camphocarboniques substitués. Il a appliqué cette méthode à la préparation du méthylcamphre.

M. Haller ⁽¹⁾ a obtenu l'allylcamphre, soit par calcination de l'allylhomocamphorate de plomb, soit par chauffage en autoclave pendant cinq heures de l'allylcamphocarbonate de méthyle avec de l'acide sulfurique à 30 pour 100 ; il y a saponification et départ d'acide carbonique.

Dans ses recherches sur le benzylcamphre, M. Haller ⁽²⁾ a préparé ce corps, soit par l'action du chlorure de benzyle sur le camphre sodé, soit par réduction du benzylidène camphre à l'aide de l'amalgame de sodium, soit par l'action du benzyolate de sodium sur le camphre ; cette dernière méthode, satisfaisante lorsqu'on fait entrer en réaction des alcools cycliques, n'est plus applicable avec des alcools saturés gras : on obtient alors des bornéols, isobornéols. Il faut opérer avec les alcools élevés de cette série pour avoir des rendements appréciables.

MM. Haller et Minguin ⁽³⁾ ont obtenu ainsi le propylcamphre, l'isobuthylcamphre mélangés de bornéols et d'isobornéols, qu'ils ont séparés par oxydation du mélange au moyen du permanganate de potassium acidulé.

M. Haller ⁽⁴⁾ a signalé l'emploi de l'amidure de sodium qui permet de soder le camphre, tout en évitant la formation des bornéols, dont les produits subséquents de substitution souillent les dérivés alcoylés du camphre, obtenus par certaines des précédentes méthodes.

M. Haller a obtenu ainsi l'allylcamphre.

MM. Haller et Bauer ⁽⁵⁾ ont obtenu de même le monométhyl puis le diméthylcamphre.

Suivant le conseil de M. Haller nous avons jugé intéressant

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 790.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1309.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1311.

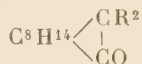
⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 428.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, 21 juin 1909.

de chercher si cette méthode était susceptible de généralisation.

Nous avons obtenu des camphres monoalcoylés que nous avons identifiés avec ceux qui étaient déjà connus; puis nous avons préparé certains camphres dialcoylés.

En faisant réagir l'amidure de sodium sur les composés de la forme



1^{mol} d'ammoniaque se fixe en rompant une des liaisons du carbone cétonique.

Nous avons ainsi obtenu des amides campholiques substituées.

Nous avons préparé les acides correspondants.

L'exposé de ces recherches fera l'objet de la première Partie de ce travail.

Tous nos dérivés monoalcoylés du camphre donnent des oximes. Nous les avons déshydratées puis saponifiées.

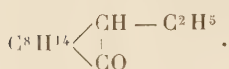
Nous avons obtenu des amides et des acides campholéniques substitués.

Ces recherches formeront la seconde Partie de ce travail. Avant d'entrer dans le détail de nos expériences, qu'il nous soit permis de témoigner notre profonde reconnaissance à notre cher maître, M. Haller, pour la grande bienveillance qu'il nous a témoignée lors de nos recherches, pour tous les savants conseils qu'il nous a journellement donnés pendant notre séjour dans son laboratoire, enfin pour son habile direction qui a guidé nos essais et nous permet aujourd'hui de présenter ce travail.

Nous devons à l'obligeance de M. Vallerant d'avoir pu étudier quelques corps au point de vue cristallographique. Qu'il nous soit permis ici de le remercier des nombreux conseils qu'il nous a donnés pendant ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE.

Éthylcamphre



Dans un ballon sec muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à brome on introduit : 150^g camphre sec, 40^g amidure de sodium pulvérisé, 500^g environ benzène anhydre sans thiophène.

On chauffe 5 heures au bain-marie, on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans un poids connu d'acide sulfurique dilué. Nous avons jugé utile d'interposer un barboteur à mercure qui permet de constater le dégagement gazeux. Lorsque ce dégagement a cessé, on pèse l'acide sulfurique contenant le sulfate d'ammoniaque. Le poids d'ammoniaque recueilli a toujours été inférieur à la quantité théorique. Au lieu de 17^g, nous n'en avons recueilli que de 13^g à 15^g; à l'aide de l'entonnoir à brome on fait tomber, par petites portions, 150^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de benzène. La réaction est vive. On constate un précipité d'iodure de sodium. On chauffe encore quelques heures. Après refroidissement, on ajoute de l'eau; l'amidure de sodium qui n'a pas réagi et le camphre sodé, qui n'a pas fixé de radical — C²H⁵, sont décomposés, tandis que l'iodure de sodium se dissout. On décante la solution benzénique. On lave à l'eau à plusieurs reprises. On sèche sur du chlorure de calcium et l'on élimine le benzène.

On distille ensuite le résidu dans le vide. Le camphre passe de 90° à 105° sous 14^{mm} et l'éthylcamphre passe au-dessus de 108°.

Pour avoir un produit bien exempt de camphre on distille à plusieurs reprises avec une colonne.

Nous avons obtenu un rendement de 45 à 50 pour 100 en

produit très pur. L'éthylcamphre est un liquide incolore, bouillant à 108°, sous 14^{mm}; son odeur rappelle un peu celle du camphre.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10,889 ^g
» du même volume d'éthylcamphre à 0°.....	10,095

$$D_0^0 = 0,927$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0,2454 ^g	0,3027 ^g
» de CO ²	0,7185	0,8862
» de H ² O.....	0,2416	0,3379
soit,		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O.
C pour 100.....	79,86	79,84
H ».....	10,93	11,21
		11,11

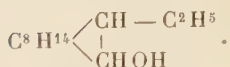
Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,6639	2 ^g ,7926
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 7^{\circ} 26'$	$+ 12^{\circ} 48'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_{D}^{15^{\circ}} = + 44^{\circ} 40'$	$+ 45^{\circ} 29'$

Ce corps est bien celui obtenu par Brühl (1). Cet auteur a donné comme constante un point d'ébullition de 131°-136° sous 42^{mm}; mais il avait obtenu 8^g de monoéthylcamphre pour 1^{mol} de camphre mise en œuvre, c'est-à-dire un rendement de 4 pour 100 environ.

(1) *D. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3382.

Éthylbornéol



Nous avons réduit l'éthylcamphre à l'aide du sodium et de l'alcool absolu. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on dissout 20^g de monoéthylcamphre dans 100^g d'alcool absolu et l'on ajoute à la solution 17^g de sodium en morceaux. La réaction s'accélère pendant les premières minutes. Au bout de 15 minutes, le dégagement d'hydrogène est plus lent. Il faut alors chauffer à 150°, dans un bain d'huile, jusqu'à complète dissolution du sodium.

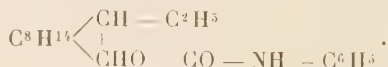
Par refroidissement, le contenu du ballon se prend en masse. On ajoute de l'eau et l'on extrait à l'éther. Après lavage et décantation de la solution éthérée, on la sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille le dissolvant.

Dans le vide, l'éthylbornéol distille à 110° sous 14^{mm}, c'est un liquide incolore de consistance huileuse, à odeur de bornéol.

Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,6363	2 ^g ,6322
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 6^{\circ} 4'$	$+ 9^{\circ} 44'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 37^{\circ} 4'$	$+ 36^{\circ} 59'$

Phényluréthane du monoéthylbornéol



On dissout 3^g de monoéthylbornéol dans quelques centimètres cubes de ligroïne anhydre. On ajoute 2^g d'isocyanate de phényle. On laisse en repos 24 heures. Au bout de ce temps,

on évapore la ligroïne. On ajoute quelques gouttes d'alcool et on laisse à une température de 0° environ. Au bout de 10 à 15 jours, on obtient une masse cristalline qu'on essore, et qu'on fait cristalliser à nouveau.

La phényluréthane de l'éthylbornéol se présente sous forme de cristaux blancs microscopiques qui fondent à 47°. Très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, elle est presque insoluble dans la ligroïne.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,2017 ^g
» CO ²	0,5592
» H ² O	0,1601

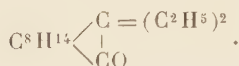
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3672
Température.....	18°
Pression barométrique.....	755 ^{mm} ,3
Volume d'azote	15 ^{cm³} ,8

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²¹ O ² N.
C pour 100.....	75,61	75,75
H »	8,82	8,97
N »	4,89	4,65

Diéthylcamphre



Dans le ballon d'un appareil monté comme celui qui nous a servi pour la préparation du monoéthylcamphre, on introduit : 80^g monoéthylcamphre, 18^g amidure de sodium pulvérisé, 300^g xylène anhydre.

On chauffe au bain d'huile à 160°; le dégagement du gaz est lent et s'arrête au bout de 3 à 4 heures. On recueille de 3^g à 4^g d'ammoniaque, ce qui prouve que le monoéthylcamphre se

sode très incomplètement. On ajoute, par portions, 80^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de xylène. On a un précipité d'iodure de sodium. Au bout de 4 heures d'ébullition, on laisse le ballon se refroidir, on ajoute de l'eau, on décante; on lave, on sèche la solution xylénique sur du chlorure de calcium; on distille le xylène; on rectifie le résidu dans le vide, et sous 14^{mm} de pression, on recueille 50^g de monoéthylcamphre, puis une portion intermédiaire de 108° à 130°, enfin un produit qui est le diéthylcamphre.

Le rendement moyen de plusieurs opérations est de 18 pour 100. Le diéthylcamphre est un liquide incolore n'ayant plus l'odeur de camphre et qui bout à 132°-133° sous 14^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°	10 ^g ,889
» d'un égal volume de diéthyl-	
camphre à 0°	10 ^g ,5587.

$$D_0^0 = 0,969$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,1981
» CO ²	0,5849
» H ² O.....	0,2027

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁴ O.
C pour 100.....	80,76	80,52
H pour 100.....	11,53	11,37

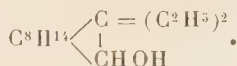
Détermination du pouvoir rotatoire

(en solution alcoolique 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5303	0 ^g ,7443
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	[α] = + 4° 48'	+ 6° 48'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D ¹⁵ = + 90° 30'	+ 91° 21'

Brühl⁽¹⁾ avait constaté la formation d'un produit distillant à température plus élevée que son monoéthylcamphre. Il a obtenu quelques centimètres cubes d'une huile à odeur de cannelle distillant à 156°-168° sous 10^{mm}. Nous n'avons jamais obtenu de produit analogue.

Diéthylbornéol



On dissout 20^g de diéthylcamphre dans 80^g d'alcool absolu; on ajoute à cette solution 15^g de sodium en morceaux; on termine la réduction en chauffant à 150° dans un bain d'huile. Après addition d'eau, on extrait à l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille l'éther.

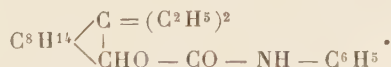
Dans le vide, on recueille le diéthylbornéol.

C'est un produit incolore très visqueux qui bout à 134° sous 12^{mm}. Son odeur rappelle celle du bornéol.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique 18°).

	I.	II.
Poids de substance.	1 ^g ,2493	2 ^g ,3243
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	[α] = + 6°20'	+ 12°
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D ¹⁸ = + 50°41'	+ 51°37'

Phényluréthane du diéthylbornéol



L'isocyanate de phényle ne se combine pas au diéthylbornéol même à la température d'ébullition de la ligroïne ou du benzène.

(¹) *D. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3382.

Nous avons chauffé en tube scellé à 100° pendant 4 heures, 8^g,8 diéthylbornéol, 5^g isocyanate de phényle, 99^{cm³} de ligoïne anhydre.

On évapore la ligoïne; la phényluréthane se prend très lentement en masse. On la fait cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. La phényluréthane du diéthylbornéol se présente en aiguilles blanches microscopiques très solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, assez soluble dans l'éther, très peu dans l'éther de pétrole. Elle fond à 106°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	g	0,1651
» CO ²		0,4649
» H ² O		0,1405

Dosage d'azote.

Poids de substance	0,4997
Volume d'azote.....	16 ^{cm³} ,6
Température.....	19°
Hauteur barométrique	756 ^{mm} ,7

soit,

	Trouvé. .	Calculé pour C ²¹ H ³¹ O ² N.
C pour 100	76,80	76,59
H »	9,45	9,42
C »	4,6	4,25

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance	0,6499	0,5785
Volume	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	[α] = + 2°50'	+ 2°26'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D ¹⁷ = + 43°35'	+ 42° 3'

Diéthylcampholamide.



M. Semmler d'abord, puis MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾ ont montré que l'amidure de sodium réagit sur certaines cétones cycliques disubstituées en coupant une des chaînes liées au carbone cétonique; il se fixe une molécule d'ammoniaque et l'on obtient l'amide correspondante.

Dans le cas du diméthylcamphre, MM. Haller et Bauer ⁽²⁾ ont déterminé la rupture de la chaîne fermée du diméthylcamphre et ont obtenu de la diméthylcampholamide. Nous avons appliqué cette méthode aux camphres dialcoylés que nous avons obtenus.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit : 20^g diéthylcamphre, 10^g amidure de sodium pulvérisé (grand excès), 200^g xylène; on chauffe au bain d'huile, à l'ébullition du xylène, pendant 15 heures.

La solution devient brun foncé. Après refroidissement, on ajoute de l'eau peu à peu. L'amidure en excès se décompose, de même que l'amide sodée. Après décantation et lavage à l'eau, on distille le xylène. Dans le vide, le diéthylcamphre distille d'abord, puis on recueille un produit légèrement jaune qu'on rectifie à nouveau.

La diéthylcampholamide distille à 185° sous 12^{mm}; elle cristallise dans l'alcool à 80 pour 100 en paillettes blanches qui fondent à 75°. Elle est très soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther.

Nous avons obtenu 70 pour 100 de rendement.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 428.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 21 juin 1909.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	0,1287 ^g
» CO ²	0,3529
» H ² O.	0,1371

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2912
Volume d'azote.....	16 ^{cm} ³ ,4
Température.....	18°
Hauteur barométrique.....	762 ^{mm} ,3

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²¹ ON.
C pour 100.....	74,77	74,66
H »	11,83	12,00
N »	6,51	6,22

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique à 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1530	0 ^g ,2681
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 15 ^{cm}	$\alpha = + 1^{\circ}, 10'$	$+ 2^{\circ}, 4'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 76^{\circ}, 15'$	$+ 77^{\circ}, 5'$

Acide diéthylcampholique



On dissout 13^g de diéthylcampholamide dans la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique à 66° B. Il faut ajouter l'acide très doucement, pour éviter tout échauffement. A l'aide d'un entonnoir à brome plongeant dans la solution sulfurique de l'amide, on introduit 4^g,2 de nitrite de sodium en solution concentrée. On opère dans un mélange réfrigérant, afin que la température ne s'élève pas au-dessus de 10°. A la fin de

l'opération, tout est pris en masse. On laisse le contenu du ballon revenir à la température du laboratoire.

On ajoute de l'eau goutte à goutte; on termine, en chauffant 1 heure à 60°.

On extrait à l'éther l'acide et l'amide non saponifiée. On sépare ces deux produits en traitant par le carbonate de sodium; le sel de sodium de l'acide se dissout dans l'eau et l'amide reste en solution. L'acide diéthylcampholique est mis en liberté par addition d'acide à la solution de son sel de sodium. On l'extrait à nouveau à l'éther. Cette solution éthérée est évaporée.

L'acide diéthylcampholique se présente en beaux cristaux fondant à 78°. Il distille à 157° sous 20^{mm}. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans le benzène.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....		g 0,1885
» CO ²		0,5160
» H ² O.....		0,1952
soit,		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O ² .
C pour 100.....	74,64	74,38
H »	11,51	11,50

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5137	0 ^g ,3449
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 3^{\circ}, 8'$	$+ 2^{\circ}, 10'$
Pouvoir rotatoire....	$[\alpha]_D^{15} = + 59^{\circ}, 41'$	$+ 60^{\circ}, 52'$

L'acide diéthylcampholique mélangé à une solution aqueuse de bicarbonate de potassium donne du diéthylcampholate de potassium.

On ajoute une grande quantité d'alcool absolu; le bicarbonate de potassium y est insoluble. On filtre.

Le diéthylcampholate de potassium cristallise dans l'eau.

Dosage du potassium.

Poids de substance.....	0 ^g ,2673	
» sulfate de potassium.....	0 ^g ,0810	
soit,		
	Calculé	
	pour	
	C ¹⁴ H ²⁰ O ² K.	Trouvé.
K pour 100.....	6,76	6,62

L'acide diéthylcampholique cristallisé dans l'alcool se présente en prismes monocliniques généralement non terminés et très allongés suivant l'axe.

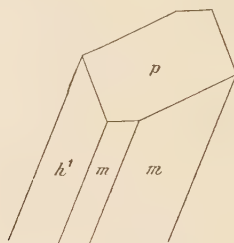


Fig. 1.

Les cristaux présentent les faces pm avec l'orthopinacôïde h^1 .

Angles mesurés.

L'angle $\widehat{mm}$	suitant g est	111,0°
L'angle $\widehat{mh^1}$	est	124,4
L'angle $\widehat{ph^1}$	est	99,8

Vu en lumière polarisée convergente, ce corps se présente comme biaxe, peu biréfringent et positif.

Il possède un clivage m très facile. Nous n'avons pu définir le plan des axes optiques, car la faible cohésion des cristaux suivant ce clivage m ne permet pas d'avoir facilement des lames minces suivant d'autres directions.

Si nous désignons par α et β les longueurs interceptées sur les axes OX et OY par une face m , on a (fig. 2),

$$A = \frac{mm}{2} = 34^{\circ}, 2, \quad \frac{a}{b} = \cot \alpha$$

$$\gamma = ph^1 = 99^{\circ}, 8,$$

$$\cos \Gamma = \sin A \cos \gamma,$$

$$\cos A = \sin \Gamma \cos \alpha,$$

$$\cos \Gamma = \sin A \left[-\sin \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right) \right],$$

$$\log \cos(-\Gamma) = \log \cos(\pi - \Gamma) = \log \sin A + \log \sin 9^{\circ}, 8 = \bar{2}, 94861,$$

$$\pi - \Gamma = 84^{\circ}, 54, \quad \Gamma = 95^{\circ}, 6,$$

$$\cos A = \sin(\pi - \Gamma) \cos \alpha,$$

$$\log \cos A = \log \sin(\pi - \Gamma) + \log \cos \alpha = \bar{1}, 92012, \quad \alpha = 33^{\circ}, 41,$$

$$\log \cot g. \alpha = 0, 17620 \quad \frac{a}{b} = 1, 502,$$

paramètres du cristal, 1,502 : 1 : x .

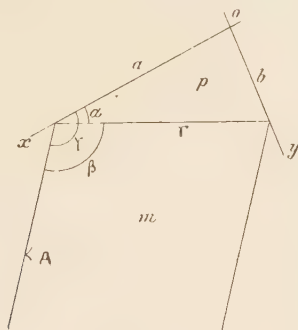
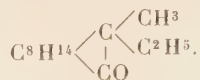


Fig. 2.

Nous n'avons pas de face permettant de déterminer x .

Méthyléthylcamphre



Pour préparer ce camphre dialcoylé, nous ne sommes pas partis de l'éthylcamphre qui se sode mal.

Nous avons sodé 100^g de monométhylcamphre avec 24^g d'amidure de sodium et nous avons ajouté 95^g d'iodure d'éthyle suivant le processus indiqué plus haut.

Le méthylcamphre que nous avons employé contenait encore un peu de camphre et de diméthylcamphre, car les points d'ébullition de ces trois corps sont très voisins, de 95° à 105° sous 12^{mm}.

Mais après la réaction avec l'iodure d'éthyle, il est facile de séparer l'éthylcamphre et le diméthylcamphre du produit que nous cherchons.

Le méthyléthylcamphre est un liquide incolore distillant à 112°-114° sous 11^{mm}. Dans cette opération le rendement est de 30 à 35 pour 100.

Détermination de la densité.

Poids d'eau.....	105,562
» d'un égal volume de méthyléthylcamphre.	105,183

$$D_4^0 = 0,964.$$

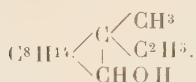
L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,2065
» de CO ²	0,6098
» de H ² O.....	0,2100
soit	
	Calculé
	pour
	C ¹³ H ²² O.
C pour 100.....	Trouvé. 80,56 80,41
H »	11,30 11,34

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	3 ^g , 1731	2 ^g , 0069
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 31^{\circ} 42'$	+ 19° 48'
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{16} = + 99^{\circ} 54'$	+ 98° 39'

Méthyléthylbornéol

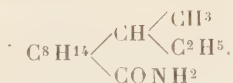


On dissout 25^g de méthyléthylcamphre dans 80^g d'alcool absolu ; à la solution on ajoute 18^g de sodium. On termine la réaction en chauffant à 160°. Après addition d'eau, extraction à l'éther et rectification du produit, on obtient le méthyléthylbornéol, liquide épais incolore et distillant à 120° sous 13^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g , 6799	3 ^g , 041
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiun lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 6^{\circ}26'$	$+ 11^{\circ}52'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 38^{\circ}18'$	$+ 39^{\circ}1'$

Méthyléthylcampholamide



A 30^g de méthyléthylcamphre dissous dans 100^g de xylène, on ajoute 15^g d'amidure de sodium pulvérisé. On chauffe 18 heures à 180°. Après addition d'eau, on lave et l'on décante la solution. On distille le xylène et l'on rectifie sous pression réduite. On obtient 20^g d'un produit qui est l'amide cherchée. La méthyléthylcampholamide distille à 180° sous 14^{mm} et fond à 60°. Elle cristallise dans l'alcool en paillettes blanches, très solubles dans le benzène, l'éther.

L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,1861
» de CO ²	0,5051
» de H ² O.....	0,1988

L.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 2217
Volume d'azote.....	13 ^{cm³} , 1
Température.....	17 ^o
Hauteur barométrique.....	767 ^{mm} , 1

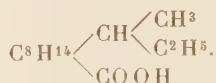
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²⁵ ON.
C pour 100.....	74,07	73,93
H ».....	11,87	11,84
N ».....	6,88	6,63

Détermination du pouvoir rotatoire (sol. alcoolique à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 8236	1 ^g , 1543
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiou lue avec une colonne de liquide.....	α = + 6 ^o 14'	+ 8 ^o 32'
Pouvoir rotatoire.....	[α] _D ¹⁵ = + 75 ^o 42'	+ 74 ^o

Acide méthyléthylcampholique



On dissout 15^g de méthyléthylcampholamide dans l'acide sulfurique concentré. On introduit goutte à goutte au sein de la solution 5^g de nitrite de sodium en solution concentrée. On opère dans un mélange réfrigérant. Lorsque l'addition de nitrite est terminée, on laisse le contenu du ballon reprendre la température du laboratoire.

On ajoute alors de l'eau goutte à goutte.

Après extraction à l'éther, on distille la majeure partie du dissolvant. On obtient l'acide méthyléthylcampholique qui cristallise bien dans l'alcool aqueux.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il fond à 74°.

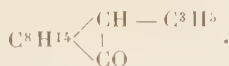
L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....		g
» de CO ²		0,1934
» de H ² O.....		0,5219
soit		0,1986
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ¹³ H ²⁴ O ² .
C pour 100.....	73,60	73,57
H »	11,49	11,32

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 15°).

	I.	II.
Poids de substance	0 ^g ,0991	0 ^g ,2406
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 0^{\circ}34'$	+ 1 ^o 20'
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 53^{\circ}48'$	+ 55 ^o 24'

Allylcamphre



Comme nous l'avons signalé précédemment, l'allylcamphre a déjà été obtenu par M. Haller (1) en saponifiant l'allylcamp hocarbonate de méthyle à l'aide de l'acide sulfurique à 30 pour 100, ou bien en calcinant l'allylhomocamp hocarbonate de plomb, enfin par allylation directe du camphre sodé au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure d'allyle.

Nous avons répété cette dernière réaction. Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs rendements consiste à soder le camphre au sein de l'éther pendant 5 heures. Pour 142^g de camphre et 40^g d'amidure, nous avons ajouté 170^g d'iodure d'allyle étendu d'éther anhydre. La réaction est vive. On chauffe 4 heures. Après addition d'eau, lavage et décanta-

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 790.

tion, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille l'éther. On rectifie dans le vide. Le camphre passe entre 95° et 105° sous 1 $^{\text{mm}}$.

Le monoallylcamphre distille à 118° sous 12 $^{\text{mm}}$; c'est un liquide incolore.

Dans cette opération, nous avons obtenu un rendement de 30 à 36 pour 100 en monoallylcamphre. A côté de ce corps, on trouve de 6 à 10 pour 100 de diallylcamphre.

Nous avons opéré avec des dissolvants à point d'ébullition plus élevé. Mais alors on obtient de fortes proportions de résines ne distillant pas à 150° sous 12 $^{\text{mm}}$ et dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0° 10 $^{\text{g}}$,4843

Poids d'un égal volume d'allylcamphre

à 0° 10 $^{\text{g}}$,1585

$$D_0^0 = 0,969$$

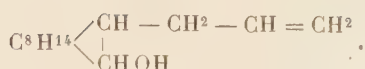
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0 $^{\text{g}}$,1982	0 $^{\text{g}}$,1741
» de CO $_2$	0,5901	0,5193
» de H $_2$ O.....	0,1882	0,1624
soit		
	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	81,19	81,35
H ».....	10,52	10,37
		Calculé pour C $_{13}$ H $_{20}$ O.
		81,25
		10,41

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 14°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 $^{\text{g}}$,6509	1 $^{\text{g}}$,0046
Volume.....	10 $^{\text{cm}^3}$	10 $^{\text{cm}^3}$
Déviation lue avec une colonne		
de liquide de 10 $^{\text{cm}}$	$\alpha = + 5^{\circ} 8'$	$+ 8^{\circ} 2'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 78^{\circ} 57'$	$+ 79^{\circ} 37'$

Allylbornéol



Nous avons voulu réduire le groupement cétonique de l'allylcampbre sans toucher à la double liaison, et nous avons essayé comme agent de réduction l'amalgame de sodium à 4 pour 100 à froid et en milieu acide. Sur 10^g d'allylcampbre en solution dans l'alcool, nous avons fait réagir 300^g d'amalgame de sodium en acidifiant continuellement avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100. Le dégagement d'hydrogène est lent et dure 48 heures.

On évapore dans le vide une partie de l'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. A la rectification, nous avons obtenu notre produit primitif. Nous avons caractérisé l'existence de la fonction cétone en essayant sans succès de faire la phényluréthane, tandis que nous avons pu obtenir l'oxime.

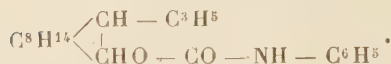
Nous avons alors employé comme agent de réduction le sodium et l'alcool absolu. 17^g d'allylcampbre dissous dans 100^{cm}³ d'alcool absolu sont réduits par 15^g de sodium. Au début, la solution devient d'un brun très foncé; puis, à mesure que la réduction s'opère, on constate une décoloration progressive jusqu'à n'avoir à la fin qu'un magma jaune paille. Après addition d'eau et extraction à l'éther, on obtient un produit qui distille à 119° sous 14^{mm}. L'allylbornéol est incolore, visqueux.

La double liaison n'a pas été réduite, car le produit obtenu fixe encore le brome.

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 16°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 8249	0 ^g , 5071
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = -1^{\circ} 36'$	$-1^{\circ} 3'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{16} = +19^{\circ} 23'$	$+20^{\circ} 22'$

Phényluréthane de l'allylbornéol



On chauffe 5 heures à 110° en tube scellé le mélange suivant :

3^g d'allylbornéol, 1^g,8 d'isocyanate de phényle, quelques centimètres cubes de ligroïne.

Le contenu du tube est évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Ce produit cristallin est abandonné plusieurs jours sur une assiette poreuse. On le dissout alors dans l'alcool. On évapore la majeure partie de l'alcool et l'on ajoute de la ligroïne : on a de suite un précipité de cristaux très fins et blancs fondant à 64°.

La phényluréthane de l'allylbornéol est très soluble dans la benzine, l'alcool et l'éther, presque insoluble dans la ligroïne.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1733
» de CO ²	0,4869
» de H ² O.....	0,1363

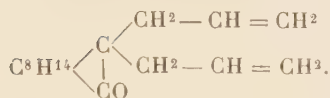
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 3066
Volume d'azote.....	12 ^{cm} ³ , 6
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	767 ^{mm} , 2

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²¹ O ² N.
C pour 100.....	76,62	76,67
H »	8,74	8,62
N »	4,73	4,47

Diallylcamphre



On sode 80^g de monoallylcamphre avec 17^g d'amidure de sodium pulvérisé au sein de l'éther anhydre. Au bout de 6 heures, on constate un dégagement de 6^g d'ammoniaque.

Il reste donc de l'amidure non attaqué. On décante la solution éthérée d'allylcamphre sodé dans un autre ballon, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air et de ne pas entraîner l'amidure qui reste au fond du ballon. On opère dans une atmosphère d'hydrogène.

Nous avons jugé cette décantation nécessaire, vu la facilité avec laquelle l'excès d'amidure réagit sur le diallylcamphre.

On ajoute à la solution d'allylcamphre sodé 70^g d'iodure d'allyle étendu d'éther. On chauffe 4 heures. Après lavage à l'eau, décantation, séchage sur le chlorure de calcium, on distille l'éther. Par distillation dans le vide, on recueille une portion de monoallylcamphre qui n'a pas réagi, puis du diallylcamphre. Le rendement est de 22 à 24 pour 100.

Le diallylcamphre est un liquide légèrement jaune qui bout à 155° sous 16^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,889
Poids d'un égal volume de diallylcamphre à 0°..	10 ^g ,6971

$$D_0^0 = 0,982.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0,1882	0,1622
» de CO ²	0,5700	0,4910
» de H ² O.....	0,1730	0,1530

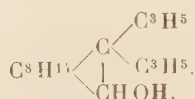
soit

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ²⁴ O.
	I.	II.	
C pour 100.....	82,60	82,56	82,75
H pour 100.....	10,21	10,48	10,34

Détermination du pouvoir rotatoire (sol. alcoolique 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5427	1 ^g ,6121
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une co- lonne de liquide de 10 ^{cm} ...	$\alpha = + 8^{\circ} 2'$	$+ 24^{\circ} 34'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 148^{\circ}$	$+ 152^{\circ} 22'$

Diallylbornéol



On dissout 15^g de diallylcampbre dans 100^{cm}³ d'alcool absolu et l'on ajoute 18^g de sodium en morceaux.

La réaction est vive au début. Le liquide ne brunit pas comme dans la réduction du monoallylcampbre. Après dissolution complète du sodium, on laisse le ballon refroidir. On reprend par l'eau et l'éther. La solution éthérée, lavée et séchée sur le chlorure de calcium, est distillée. Le résidu de la distillation est mis à cristalliser.

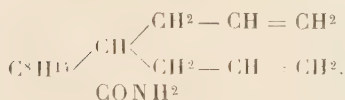
Dans l'éther, on obtient des cristaux tabulaires de diallyl-bornéol. Il fond à 47°.

Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool et le benzène, moins solubles dans l'éther.

Détermination du pouvoir rotatoire (sol. alcoolique 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,3425	0 ^g ,2793
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = 2^{\circ} 40'$	$2^{\circ} 12'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = 77^{\circ} 51'$	$78^{\circ} 46'$

Diallylcampholamide



A une solution de 2/5 de diallylcamphre dans le toluène, on ajoute 7% d'amidure de sodium pulvérisé. On chauffe 18 heures à 120°. La transformation du diallylcamphre en amide est presque intégrale. Après décomposition par l'eau, lavage et séchage de la solution, on distille le toluène. Par rectification dans le vide, on obtient un corps jaune, liquide épais, distillant à 212° sous 15^{mm}.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0,2660	0,1836
» de CO ²	0,7531	0,5205
» de H ² O.....	0,2560	0,1804

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,3126
Température.....	16°
Volume d'azote.....	15 ^{cm} , 7
Hauteur barométrique.....	757 ^{mm} , 4

soit

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ²⁷ ON.
	I.	II.	
C pour 100.....	77,21	77,32	77,11
H ».....	10,71	10,92	10,84
N ».....	5,78	»	5,66

Pouvoir rotatoire (solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0,8477	0,8352
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une co-		
lonne de liquide de 10 ^{cm} ...	$\alpha = + 3^{\circ}26'$	$3^{\circ}20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{25} = + 40^{\circ}30'$	$39^{\circ}54'$

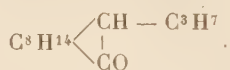
Essais de saponification de diallylcampholamide. — Nous avons tenté de saponifier cette amide avec des vapeurs nitreuses. La diallylcampholamide est très peu soluble à froid dans l'acide sulfurique. Nous avons opéré cette dissolution en laissant le ballon dans de la glace. Pour 10^g d'amide, il a fallu 500^g d'acide sulfurique.

Nous avons ajouté 2^g,8 de nitrite de sodium en solution concentrée. Après addition d'eau, nous n'avons pu obtenir qu'une résine brune, insoluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans les liqueurs alcalines.

Nous avons essayé d'opérer en liqueur chlorhydrique. Cet acide ne dissout pas l'amide, mais l'émulsionne. Nous avons retrouvé notre amide.

Nous avons opéré avec l'acide formique qui dissout très facilement l'amide avec une coloration intense rouge brun. Dans ce cas encore, nous n'avons pas obtenu trace d'acide.

Propylcamphre



On chauffe au sein du toluène 146^g de camphre sec avec 40^g d'amidure de sodium pulvérisé. Le camphre est presque totalement sodé au bout de 4 heures. On introduit à l'aide d'un entonnoir à brome 170^g d'iodure de propyle dilué dans son volume de toluène. On termine la réaction en chauffant encore 4 heures.

On ajoute de l'eau dans le ballon, l'iodure de sodium se dissout et l'amidure de sodium non entré en réaction se décompose. On décante et l'on sèche la solution toluénique. On distille le toluène. Dans le vide, on distille d'abord le camphre, puis on obtient une portion liquide qu'il faut distiller à plusieurs reprises pour ne plus avoir de traces de camphre. Ce propylcamphre distille à 116° sous 11^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,2687
» CO ²	0,7909
» H ² O.	0,2788

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²² O.
C pour 100.....	80,28	80,41
H »	11,53	11,34

Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,6400	0 ^g ,9893
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 3^{\circ}52'$	$+ 6^{\circ}9'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 60^{\circ}24'$	$+ 60^{\circ}57'$

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,4843
Poids d'un égal volume de propylcamphre à 0°. ..	9 ^g ,8831

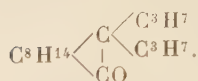
$$D_0^0 = 0,942.$$

Ce propylcamphre avait été obtenu par MM. Haller et Minguin (1) par l'action du propylate de sodium sur le camphre. Il était mélangé de bornéol, l'oxydation du mélange donnait le propylcamphre.

Nous avons complété l'identification de notre propylcamphre en le réduisant par le sodium et l'alcool. Nous avons obtenu le propylbornéol signalé par MM. Haller et Minguin. Ce sont des cristaux incolores distillant à 110° sous 11^{mm} et fondant à 59°.

(1) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1309.

Dipropylcamphre



A une solution de 50^g de monopropylcamphre dans 300^g de cumène, on ajoute 10^g d'amidure de sodium bien pulvérisé. On chauffe à 200° au bain d'huile. La solution brunit rapidement. On constate un dégagement de 2^g environ d'ammoniaque.

Au bout de 4 heures, on décante la solution cuménique dans un autoclave. On ajoute 45^g d'iodure de propyle et l'on chauffe 10 heures à 250°.

On constate l'existence d'un peu d'iodure de sodium au fond de l'autoclave. Après addition d'eau, lavage, décantation, on retrouve à la distillation sous pression réduite la plus grande partie du monopropylcamphre, puis quelques centimètres cubes (3 à 4) d'un liquide jaune distillant de 120° à 200° sous 12^{mm}, enfin des résines brunes.

Nous avons effectué une série d'opérations où nous avons fait varier les conditions expérimentales, les dissolvants, les temps et les températures de chauffage. Nous avons toujours obtenu des rendements inférieurs à ceux de l'expérience sus-indiquée.

Nous avons réuni les produits de plusieurs opérations et nous avons pu isoler après plusieurs fractionnements un produit liquide légèrement jaune et qui distille à 157° sous 14^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

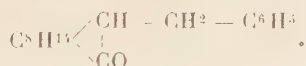
Poids de substance.	0,2128	
» CO ²	0,6340	
» H ² O.	0,2231	
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁸ O.
C pour 100.	81,26	81,35
H »	11,65	11,85

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,6011	0 ^g ,8278
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 3^{\circ} 12'$	$+ 4^{\circ} 30'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 53^{\circ} 13'$	$+ 54^{\circ} 21'$

Les difficultés de préparation de ce produit en quantité appréciable nous ont fait renoncer momentanément à la recherche et à l'étude du dipropylcampholamide et de l'acide dipropylcampholique.

Benzylcamphre



Nous avons essayé avec des radicaux cycliques la méthode qui nous a servi pour fixer sur le camphre des radicaux aliphatiques.

Comme nous l'avons signalé plus haut, le benzylcamphre a été préparé par M. Haller à l'aide de diverses méthodes.

Nous avons fait réagir 70^g d'amidure de sodium pulvérisé sur 250^g de camphre dissous dans du toluène. Le dégagement d'ammoniaque cesse au bout de 3 heures. On ajoute alors par portions 220^g de chlorure de benzyle. La réaction est très vive: on la termine en chauffant à l'ébullition pendant 3 heures.

Après refroidissement, on reprend par l'eau qui décompose l'amidure de sodium en excès et qui dissout le chlorure de sodium formé. On distille le toluène. Sous pression réduite un peu de camphre distille d'abord, puis, à 175° sous 12^{mm}, le benzylcamphre distille. Il se forme toujours un peu de dibenzylcamphre.

Nous avons ainsi obtenu 170^g de benzylcamphre fondant à 51°. On a un rendement de 62 pour 100. Le benzylcamphre

cristallise bien lorsqu'on amorce le liquide qui a distillé à 175° sous 12^{mm}, mais il reste toujours un produit liquide surnageant les cristaux et, dans ce produit liquide, on peut isoler par de nouveaux fractionnements de petites quantités de dibenzylcamphre.

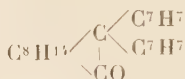
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	g	0,2092
» CO ²	0,645	
» H ² O	0,1685	
soit		
	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	C ¹⁷ H ²² O.
C pour 100	84,09	84,29
H » 	8,95	9,09

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,4530	0 ^g ,6234
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 6^{\circ}38'$	$+ 9^{\circ}20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 146^{\circ}25'$	$+ 149^{\circ} 6'$

Dibenzylcamphre



On chauffe 150^g de monobenzylcamphre dissous dans le toluène avec 30^g d'amidure de sodium pulvérisé. Au bout de 4 heures, on ajoute par portions 70^g de chlorure de benzyle dilué dans son volume de toluène. La réaction est assez vive. On chauffe encore 4 heures. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. On lave, on décante et l'on sèche la solution toluénique. Après distillation du dissolvant, on fractionne le résidu dans le vide. On retrouve 90^g de monobenzylcamphre et l'on

obtient 55% de dibenzylcamphre. Nous avons obtenu un rendement de 28 pour 100.

Le dibenzylcamphre distille à 255° sous 12^{mm} ; il se prend en masse par refroidissement. Il n'est pas très soluble dans l'alcool, ni dans l'éther. Dans ce dernier dissolvant, il cristallise en beaux prismes fondant à 103°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....		^g 0,2007
» CO ₂		0,6383
» H ₂ O.....		0,1533
soit		
		Calculé pour C ²⁴ H ²⁸ O.
	Trouvé.	
C pour 100.....	86,86	86,74
H ».....	8,48	8,43

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 20°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1225	0 ^g ,1632
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 1^{\circ} 16'$	$+ 1^{\circ} 40'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{20} = + 103^{\circ} 24'$	$+ 102^{\circ} 7'$

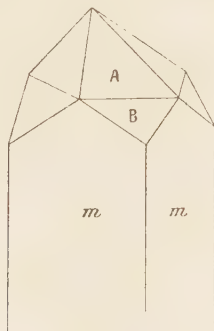


Fig. 3.

Le dibenzylcamphre, cristallisé dans l'éther anhydre, se présente en beaux cristaux quadratiques présentant les faces *m* et deux séries de troncatures sur les angles *a*.

Mesures goniométriques.

L'angle d'une face m avec A est de....	112°
L'angle de deux faces A est de.....	136.32
L'angle de m avec B est de.....	123.9
L'angle de deux faces B est de.....	113.30

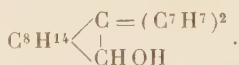
L'axe est perpendiculaire à p . Si l'on prend A comme face directrice, on a les paramètres 1 : 0,4417. Ce qui donne pour notations de B (221).

C'est donc une face $a^{\frac{1}{2}}$.

On confirme en lumière polarisée convergente que ces cristaux sont uniaxes.

Ce corps est positif, peu biréfringent.

Dibenzylbornéol



Nous avons dissous à chaud 20^g de dibenzylcamphre dans 100^g d'alcool absolu. On ajoute 15^g de sodium.

Le dégagement d'hydrogène est tumultueux au début : lorsqu'il se calme, on chauffe jusqu'à complète disparition du sodium : le liquide devient jaune paille et mousse considérablement. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. On extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient de beaux cristaux blancs de dibenzylbornéol fondant à 84°.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2543	0 ^g ,2095
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = - 0^{\circ} 24'$	$- 0^{\circ} 18'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{19} = - 15^{\circ} 43'$	$- 14^{\circ} 19'$

Le dibenzylbornéol cristallisé dans l'alcool absolu se présente en prismes orthorhombiques.

Les cristaux présentent les faces $pmg'e^1b^x$; plusieurs faces de ces diverses formes manquent généralement ce qui donne au cristal un aspect dissymétrique.

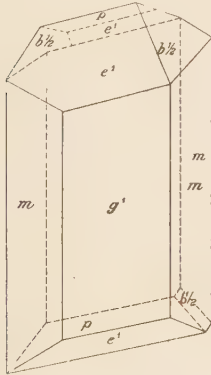


Fig. 4.

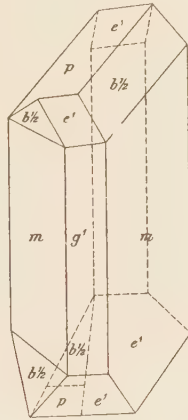


Fig. 5.

En lumière convergente, on constate que le cristal est biaxe. Le plan des axes optiques étant p .

Il a un clivage facile suivant m .

Les mesures des angles nous ont donné les chiffres suivants :

Angle de deux faces m	100.39'
Angle de m avec g^1	129.38
Angle de m avec b^x	119.29
Angle de g^1 avec e^1	109.48
Angle de deux faces e^1	160.22

On prend pour axes les axes binaires :

$$\alpha = \frac{1}{2} mm = 50.20,$$

$$\beta = pe^1 = 19.48,$$

$$\gamma = b^xp = 29.29,$$

$$\frac{OA}{OB} = \cotg \alpha, \quad \log \frac{OA}{OB} = \overline{1},91868,$$

$$\frac{OA}{OB} = 0,8292,$$

et

$$\frac{OC}{OB} = \tan \beta, \quad \log \frac{OC}{OB} = \bar{1},55633 \quad \frac{OC}{OB} = 0,3601,$$

$$\frac{OD}{OB} = \frac{OD}{OF} \frac{OE}{OB} = \tan \gamma \sin \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) = 0,3609;$$

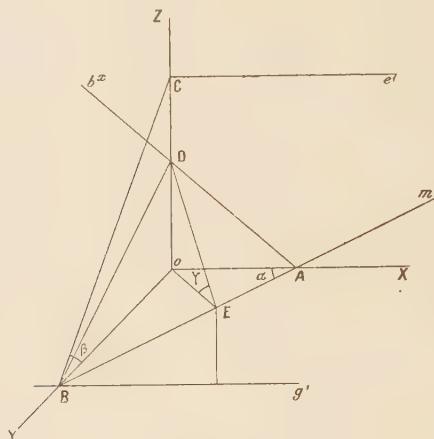


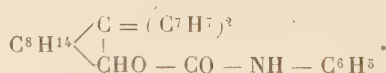
Fig. 6.

les paramètres du cristal sont

$$0,8292 : 1 : 0,3609;$$

la face b^x a pour notation $(111)b^{\frac{1}{2}}$.

Phényluréthane de dibenzylbornéol



Dans un tube qu'on scelle au chalumeau, on a introduit 6^g de dibenzylbornéol, 2^g,3 d'isocyanate de phényle et quelques centimètres cubes de ligroïne. On chauffe 6 heures à 120°. A l'ouverture du tube, on trouve un liquide qu'on laisse cristalliser. Au bout de plusieurs jours, il se prend en masse. On essore ces cristaux, on les dissout dans un peu d'alcool et l'on ajoute de la ligroïne.

Ce corps cristallise alors en fines aiguilles.

La phényluréthane du dibenzylbornéol est un corps blanc cristallisé presque insoluble dans la ligroïne, assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme. Elle fond à 82°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	g 0,1505
» de CO ²	0,4517
» de H ² O.....	0,1071

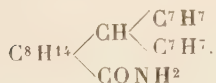
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	g ² , 2965
Volume d'azote.....	9 ^{cm} 3, 1
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	767 ^{mm} , 5

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ³¹ H ³⁵ O ² N
C pour 100.....	81,87	82,11
H »	7,90	7,72
N »	3,51	3,09

Dibenzylcampholamide



A une solution de 35^g de dibenzylcamphre dans le xylène, on ajoute 8^g d'amidure de sodium pulvérisé. On chauffe à 180° pendant 18 heures. Après refroidissement, on ajoute de l'eau, on lave et l'on décante la solution xylénique. On distille le xylène. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

Nous avons recueilli 20^g de produit jaune distillant à 300° sous 12^{mm}. Dans l'éther, nous avons obtenu la dibenzylcampholamide cristallisant en aiguilles microscopiques, fondant à 121° et très solubles dans le benzène et l'alcool.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance	0 ^g , 1865
» de CO ²	0,5633
» de H ² O	0,1506

Dosage d'azote.

Poids de substance	0 ^g , 2751
Volume d'azote	10 ^{cm³} , 4
Température	17°
Hauteur barométrique	765 ^{mm} , 2

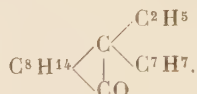
soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ³¹ ON.
C pour 100	82,37	82,52
H »	9,02	8,88
N »	4,38	4,01

Détermination du pouvoir rotatoire (en sol. alcoolique à 19°).

	I.	II.
Poids de substance	0,2717	0,2524
Volume	10	10
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 0^{\circ} 54'$	$+ 0^{\circ} 52'$
Pouvoir rotatoire	$[\alpha]_D^{19} = + 33^{\circ} 7'$	$+ 34^{\circ} 18'$

Éthylbenzylcamphre



On fait réagir 20^g d'amidure de sodium pulvérisé sur 94^g de benzylcamphre dissous dans du xylène. On chauffe pendant 4 heures à 180°; on ajoute alors, par petites portions, 60^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de xylène. La réaction est vive. On chauffe encore 4 heures. On dissout l'iodure de sodium déposé au fond du balcon, en ajoutant de l'eau qui décompose aussi la petite quantité d'amidure de sodium qui

n'est pas entré en réaction. On lave, on décante et l'on sèche la solution xylénique; après distillation du xylène, on rectifie dans le vide à l'aide d'une colonne à fractionner.

Sous 11^{mm}, le benzylcamphre distille à 176° et l'éthylbenzylcamphre à 193°. C'est un liquide un peu visqueux.

Malgré plusieurs distillations, le produit est toujours jaune.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

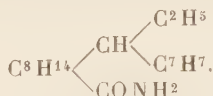
Poids de substance.....	0,2147	
» de CO ²	0,6637	
» de H ² O.....	0,1827	
soit,		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O.
C pour 100.....	84,31	84,44
H »	9,45	9,63

Détermination du pouvoir rotatoire (en sol. alcoolique à 19°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,8275	0 ^g ,6812
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 18 ^{cm}	$\alpha = + 7^{\circ}30'$	$+ 6^{\circ}14'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{19} = + 90^{\circ}37'$	$+ 91^{\circ}30'$

Le rendement de cette opération est environ de 25 pour 100.

Éthylbenzylcampholamide



On dissout 20^g d'éthylbenzylcamphre dans du xylène et l'on ajoute 8^g d'amidure de sodium bien pulvérisé.

On chauffe au bain d'huile à 170°, pendant 16 heures. On ajoute alors de l'eau. On lave et l'on décante la solution xylénique. Après distillation du xylène, on rectifie le résidu

sous pression réduite. Après une certaine quantité d'éthylbenzylcamphre, on recueille un produit qui passe à 230°-240° sous 12^{mm} : on ajoute un peu d'éther ; l'éthylbenzylcampholamide cristallise lentement. On sépare de petits cristaux, peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et le benzène et qui fondent à 181°.

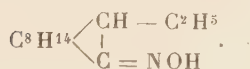
L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....		^g 0,1490
» de CO ²		0,4353
» de H ² O.....		0,1344
soit,		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁹ ON.
C pour 100.....	79,69	79,44
H »	10,02	10,10

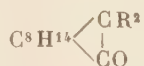


SECONDE PARTIE.

Éthylcamphoroxime



Tous les dérivés monoalcoylés du camphre donnent des oximes, tandis que les composés de la forme



n'en donnent pas; dans ce dernier cas, il y a probablement un empêchement stérique (¹).

On opère suivant la méthode de Crismer.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on mélange 50^g monoéthylcamphre, 30^g chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}), 20^g d'oxyde de zinc (grand excès), environ 300^g d'alcool à 95°.

On chauffe 20 heures au bain-marie, puis on chasse le plus d'alcool possible. On ajoute de l'eau et l'on fait une extraction à l'éther.

On lave la solution étherée avec de l'eau légèrement ammoniacale qui enlève les traces de chlorure de zinc entraîné.

On distille l'éther et le résidu est rectifié dans le vide: on recueille d'abord un peu d'éthylcamphre. Nous avons obtenu 40^g d'éthylcamphoroxime distillant à 145°, sous 11^{mm}. C'est un corps solide cristallisant très bien dans l'alcool, soluble dans l'éther et le benzène. Il fond à 93°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,1843
» CO ²	0,5002
» H ² O.....	0,1818

(¹) HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, 21 juin 1909.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2915
Volume d'azote.....	18 ^{cm} ³
Température.....	14°
Hauteur barométrique.....	763 ^{mm} ,9

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²¹ N O.
C pour 100.....	74,02	73,84
H »	10,97	10,76
N »	7,34	7,18

*Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 13°).*

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2106	0 ^g ,3032
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 0^{\circ}, 58'$	$+ 1^{\circ}, 24'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{13} = + 45^{\circ}, 54'$	$+ 46^{\circ}, 10'$

L'oxime d'éthylcamphre cristallisé dans l'alcool à 90" se présente en prismes orthorhombiques avec les faces *m* et les troncatures *g*¹ et *e*¹.

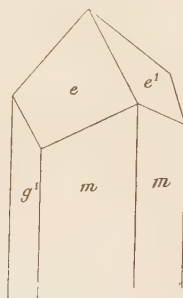


Fig. 7.

Angles mesurés.

Angle de deux faces <i>m</i>	125 [°] ,31'
Angle <i>mg</i> ¹	116,39
Angle <i>e</i> ¹ <i>e</i> ¹	114,52
Angle <i>g</i> ¹ <i>e</i> ¹	122,28

Ces cristaux sont rarement terminés aux deux extrémités.

On vérifie en lumière convergente que ce corps est biaxe très biréfringent et négatif.

Il a un clivage facile suivant m . Au point de vue cristallographique, ce corps se rapproche beaucoup de l'oxime d'allylcamphre.

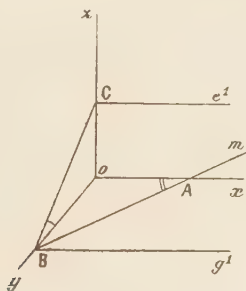


Fig. 8.

Mais les difficultés pour obtenir une lame mince de direction autre que m ne nous ont pas permis de vérifier si le plan des axes optiques était parallèle à g .

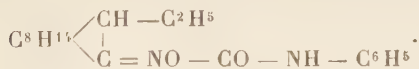
Ce corps a une modification instable à toutes les températures : elle est biaxe également. On l'obtient par surfusion.

$$\hat{A} = \frac{\widehat{mm}}{2} = 62^{\circ}, 45, \quad \frac{OA}{OB} = \cot A, \quad \log \frac{OA}{OB} = 1, 71184, \quad \frac{OA}{OB} = 0, 5151,$$

$$\hat{B} = \widehat{e^1 p} = 32^{\circ}, 28, \quad \frac{OC}{OB} = \tan A, \quad \log \frac{OC}{OB} = 1, 80363, \quad \frac{OC}{OB} = 0, 6363,$$

Paramètres : 0, 5151 : 1 : 0, 6363.

Phényluréthane de l'éthylcamphoroxime



On dissout 5g d'éthylcamphoroxime dans de la ligroïne anhydre. On ajoute 3g d'isocyanate de phényle. On agite. Au bout de quelques minutes, on obtient une cristallisation qui gagne tout le ballon. Après quelques heures de repos, on

essore. On obtient ainsi de fines aiguilles très peu solubles dans la ligroïne, plus solubles dans l'éther et fondant à 146°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1646
» CO ²	0, 4392
» H ² O.....	0, 1248

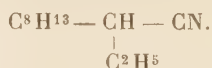
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 1727
Volume d'azote.....	13 ^{cm} ³ , 8
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	758 ^{mm} , 4

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O ² N ² .
C pour 100.....	72,76	72,61
H »	8,42	8,27
N »	9,19	8,91

Nitrile éthylcampholénique



Goldschmidt et Zurrer ⁽¹⁾ puis Nageli ⁽²⁾ enfin M. Béhal ⁽³⁾ se sont occupés de la préparation du nitrile campholénique en partant de la camphoroxime.

On peut effectuer la déshydratation de cette oxime, au moyen de l'acide chlorhydrique ou du chlorure d'acétyle.

On chauffe au bain-marie pendant 4 heures, 30^g de monoéthylcamphoroxime avec 300^g d'acide chlorhydrique concentré.

On fait une extraction à l'éther. La solution étherée est

⁽¹⁾ *D. chem. Ges.*, t. XVII, p. 2071.

⁽²⁾ *D. chem. Ges.*, t. XVI, p. 2981.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 834.

lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau. On chasse l'éther et le résidu est fractionné sous pression réduite.

Nous avons ainsi obtenu un liquide incolore distillant à 110° sous 11 mm. La réaction est quantitative.

M. Béhal avait obtenu un nitrile inactif par déshydratation de la camphoroxime avec l'acide chlorhydrique. Le nitrile éthylcampholénique que nous avons obtenu est actif.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	μ	0,1442
» de CO ²		0,4311
» de H ² O.....		0,1410
soit,		
	Calculé	
	pour	
	C ¹² H ¹⁹ N.	
C pour 100.....	Trouvé.	81,53
H »		10,86
		81,35
		10,73

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,0489	1 ^g ,1842
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 7^{\circ}24'$	$+ 8^{\circ}20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{13} = + 70^{\circ}33'$	$+ 70^{\circ}20'$

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	μ	10,522
Poids d'un égal volume de nitrile éthyl-		
campholinique.....		9,504

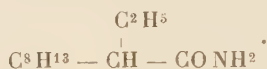
$$D_0^0 = 0,903$$

Autre mode de formation du nitrile. — Nous avons chauffé à 130° dans un vide partiel, la carbanilide de l'éthylcamphoroxime. Il y a un dégagement d'acide carbonique et le liquide qui distille entraîne un corps solide. On sépare celui-ci par filtration.

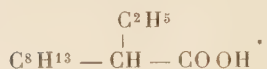
Le corps liquide, redistillé dans le vide, passe à 110° sous

11^{mm}; c'est le nitrile éthylcampholénique obtenu précédemment. Le produit solide obtenu dans cette opération est de la diphénylurée. Goldschmidt (1) a déjà signalé cette décomposition des carbanilides.

Éthylcampholénamide



Acide éthylcampholénique



Nous avons saponifié le nitrile éthylcampholénique par l'éthylate de sodium additionné de 1^{mol} d'eau.

Pour 15^g de nitrile éthylcampholénique, on emploie 4^g de sodium dissous dans l'alcool absolu avec 3^g, 2 d'eau.

On chauffe 6 heures au bain-marie. On distille alors l'excès d'alcool et l'on ajoute de l'eau. On fait ensuite une extraction à l'éther.

L'éther enlève l'amide et le nitrile non saponifié, tandis que la solution aqueuse contient le sel de sodium de l'acide.

De la solution étherée, lavée, séchée, on distille la majeure partie de l'éther. Dans le résidu, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne le nitrile seul.

L'amide cristallise dans l'alcool renfermant 30 pour 100 d'eau en paillettes blanches fondant à 62°; elle est inactive.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance..	0,2048
» de CO ²	0,5562
» de H ² O	0,2007

(1) *D. chem. Ges.*, t. XXII, p. 3101.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 2974
Volume d'azote.....	19 ^{cm³} , 2
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm} , 1

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²¹ ON.
C pour 100.....	74,07	73,84
H »	10,88	10,76
N »	7,38	7,16

La solution alcaline de l'opération précédente contient le sel de sodium de l'acide éthylcampholénique. On met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique et on l'extrait à l'éther.

Cet acide distille dans le vide à 157° sous 20^{mm}.

Il cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, et fondant à 36°, il est inactif.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1937
» de CO ²	0,5231
» de H ² O.....	0,1771

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ² .
C pour 100.....	73,65	73,47
H »	10,16	10,20

Dans cette opération, il y a environ 50 pour 100 de nitrile non saponifié, et l'on obtient des quantités approximativement égales d'amide et d'acide.

Par fixation du brome sur ces derniers produits, nous avons constaté l'existence d'une liaison éthylénique dans les corps obtenus en partant des produits de déshydratation de l'éthylcamphoroxime.

Nous avons donc pensé à leur donner la formule des dérivés

β -campholéniques de M. Béhal car l'amide et l'acide que nous avons obtenus sont inactifs tous deux.

M. Béhal avait obtenu un nitrile inactif par déshydratation de la camphoroxime à l'aide de l'acide chlorhydrique.

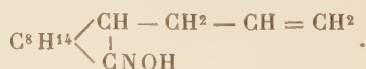
Les nitriles campholéniques substitués que nous avons obtenus en opérant la déshydratation des oximes correspondants, soit par l'acide chlorhydrique, soit par le chlorure d'acétyle, ont toujours été actifs sur la lumière polarisée.

Par hydratation de nos nitriles campholéniques substitués actifs, nous n'avons jamais obtenus que des amides et des acides inactifs.

Ces résultats correspondent aux recherches poursuivies par MM. Haller et Bauer (1) sur le nitrile méthylcampholénique.

Nous n'avons du reste jamais opéré sur des quantités suffisamment importantes d'amide et d'acide campholéniques substitués pour pousser très loin des cristallisations fractionnées.

Allylcamphoroxime



On dissout 60^g de monoallylcamphre dans 300^g d'alcool à 95°. On ajoute 40^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 35^g d'oxyde de zinc.

On chauffe 20 heures au bain-marie. On distille alors l'alcool. On étend d'eau et l'on extrait à l'éther. On lave, puis on sèche, et l'on distille la solution éthérée. Par rectification dans le vide nous avons recueilli 18^g d'allylcamphre non transformé et 45^g d'allylcamphoroxime. C'est un corps blanc cristallisant bien dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le benzène. Elle distille à 158° sous 16^{mm} et fond à 101°.

(1) Travaux inédits.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1825
» de CO ²	0,5034
» de H ² O.....	0,1652

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 259
Volume d'azote.....	15 ^{cm³} , 9
Température.....	17 [°]
Hauteur barométrique.....	753 ^{mm} , 8

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²¹ ON.
C pour 100.....	75,23	75,36
H ».....	10,06	10,14
N ».....	7,008	6,96

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 14°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 2521	0 ^g , 1721
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm³}	$\alpha = + 1^{\circ}28'$	$+ 0^{\circ}56'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 55^{\circ}53'$	$+ 54^{\circ}14'$

L'oxime d'allyleamphre cristallisé dans l'alcool se présente en prismes orthorhombiques présentant les faces *m* et les troncatures du macrodome *a*¹.

Angles mesurés.

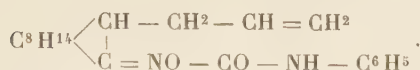
Angle <i>mm</i> suivant <i>g</i>	57.50 [°]
Angle <i>mm</i> suivant <i>h</i>	126.55
Angle <i>e</i> ¹ <i>e</i> ¹	117.45
Angle <i>e</i> ¹ <i>m</i>	103.26

Ces cristaux sont rarement terminés aux deux extrémités.

En lumière polarisée convergente, le corps se présente comme un cristal biaxe très biréfringent et négatif.

Le plan des axes optiques est parallèle à *g*¹.

Phényluréthane de l'allylcamphoroxime



On dissout 6^g d'allylcamphoroxime dans la ligroïne et l'on ajoute 3^g,5 d'isocyanate de phényle. La réaction est très rapide et des cristaux microscopiques se déposent; on les essore.

La phényluréthane de l'allylcamphoroxime est presque insoluble dans la ligroïne, très peu soluble dans la benzine et l'alcool, plus soluble dans l'éther.

Elle fond à 160°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1881
» de CO ²	0,5060
» H ² O.....	0,1357

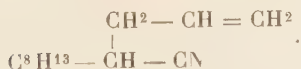
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 2436
Volume d'azote.....	18 ^{cm} ³ ,6
Température.....	17 [°]
Hauteur barométrique.....	761 ^{mm} ,7

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ O ² N ² .
C pour 100.....	73,37	73,62
H »	8,16	7,97
N »	8,81	8,58

Nitrile allylcampholénique



Nous avons essayé la déshydratation de l'allylcamphoroxime par l'acide chlorhydrique, en opérant comme précédemment.

L.

A la distillation dans le vide, nous avons obtenu une portion passant à 130°-132° sous 11^{mm}. Puis un liquide qui distille jusqu'à 160° sous 11^{mm} dont nous n'avons pu isoler aucune fraction ayant un point d'ébullition constant. Nous n'avons donc pas pu en avoir une analyse exacte. Ce liquide contient du chlore et semble être un mélange de nitrile allylcampholé-
nique et du produit d'addition de ce nitrile avec de l'acide chlorhydrique. Plus on prolonge l'ébullition de l'acide chlorhydrique au contact de l'oxime et plus cette seconde portion est importante.

Nous avons déshydraté l'allylcamphoroxime avec le chlorure d'acétyle. On place dans un ballon, muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant, 32^g d'allylcamphoroxime bien sèche.

On fait tomber goutte à goutte 50^g de chlorure d'acétyle. Chaque goutte détermine un violent dégagement d'acide chlorhydrique. Le contenu du ballon se liquéfie. Lorsqu'on a ajouté tout le chlorure d'acétyle, on verse le mélange sur de la glace. L'excès de chlorure d'acétyle se décompose. On extrait à l'éther, on lave la solution étherée à la soude et on élimine l'éther. Par distillation dans le vide, on recueille un produit, liquide incolore passant à 130° sous 11^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,5220
Poids d'un égal volume de nitrile allylcampholinique. .	9 ^g ,834

$$D_0^0 = 0,934.$$

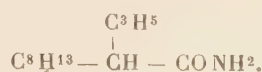
L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,2095	
» de CO ²	0,6351	
» de H ² O.....	0,1929	
soit,		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁹ N.
C pour 100.....	82,68	82,53
H »	10,23	10,05

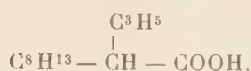
Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 14°).

Poids de substance.....	2 ^g ,1044	1 ^g ,3259
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 6'' 2'$	$+ 30 50'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 28^{\circ} 40'$	$+ 28^{\circ} 51'$

Allylcampholénamide



Acide allylcampholénique



Dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium préparée avec 8^g de sodium, on ajoute 6^g d'eau; on verse 20^g de nitrile allylcampholénique. On chauffe 6 heures au bain-marie, puis on chasse l'excès d'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. De la solution éthérée, on retire l'amide allylcampholénique et le nitrile non saponifié. On les sépare en entraînant ce dernier par un courant de vapeur d'eau.

L'allylcampholénamide cristallise difficilement, car elle est très soluble dans tous les dissolvants. C'est un corps blanc fondant à 97°. Cette amide est inactive.

L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,1927
» de CO ²	0,5334
» de H ² O.....	0,1742

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3384
Volume d'azote.....	20 ^{cm} ³ ,7
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	766 ^{mm} ,2

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²¹ ON.
C pour 100.....	75,5	75,36
H »	10,04	10,14
N »	7,03	6,76

La solution alcaline contient le sel de sodium de l'acide allylcampholénique. On met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique et on l'extrait à l'éther.

On obtient ainsi un corps cristallisé en petites lamelles blanches, qui distille à 156° sous 16^{mm} et qui fond à 49°.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne. Il est inactif.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,1824
» de CO ²	0,5007
» de H ² O.....	0,1544

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O ² .
C pour 100.....	74,88	75
H »	9,40	9,61

Nous avons fait le sel de potassium de l'acide allylcampholénique en ajoutant à l'acide une solution aqueuse concentrée de bicarbonate de potassium. Par addition d'alcool absolu et lavage à l'alcool absolu, nous avons dissous seulement le sel de potassium de notre acide. Ce sel cristallise très mal dans l'alcool ou dans l'eau. Nous avons fait alors l'allylcampholénate de plomb en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution d'allylcampholénate de potassium.

Ce sel de plomb cristallise bien dans l'alcool bouillant.

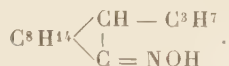
Dosage de plomb.

Poids de substance.....	0 ^g ,4154
Poids de sulfate de plomb.....	0 ^g ,1998

soit,

	Calculé pour $C^{26}H^{38}O^4Pb.$	Trouvé.
Pb pour 100.....	33,12	32,78

Propylcamphoroxime



On dissout 60^g de monopropylcamphre dans 300^g d'alcool à 95°, on ajoute à cette solution 40^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 35^g d'oxyde de zinc. On chauffe 20 heures au bain-marie. On distille alors l'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau légèrement ammoniacale, puis à l'eau pure et enfin séchée sur du chlorure de calcium. On distille l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide. Nous avons obtenu 25^g de monopropylcamphre inaltéré et 36^g d'oxime qui par refroidissement se prend en masse.

La propylcamphoroxime se présente en longs cristaux blancs ; elle est soluble dans le benzène, l'éther, un peu moins dans l'alcool. Elle fond à 79°.

Dans une opération où nous avons employé le chlorure double de zinc et d'hydroxylamine, le rendement a été inférieur.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,1426 ^g
» de CO ²	0,3894
» de H ² O.....	0,1428

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,2778 ^g
Volume d'azote.....	15 ^{cm} ³ ,9
Température.....	13°
Hauteur barométrique.....	761 ^{mm} ,2

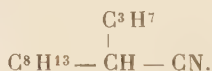
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²³ NO.
C pour 100.....	74,47	74,64
H »	11,13	11
N »	6,82	6,69

Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,8089	0 ^g ,6957
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 4^{\circ}26'$	$+ 3^{\circ}50'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 53^{\circ}59'$	$+ 54^{\circ} 8'$

Nitrile propylcampholénique



Nous avons déshydraté la propylcamphoroxime par l'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie, pendant 8 heures, 35^g de propylcamphoroxime avec 500^g de solution d'acide chlorhydrique concentrée.

On fait une extraction à l'éther, on lave la solution étherée avec une eau alcaline et on la sèche. Après distillation de l'éther, on rectifie dans le vide.

Le nitrile propylcampholénique est un liquide incolore, distillant à 124° sous 11^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,562
Poids d'un égal volume de nitrile propylcampholénique.	9 ^g ,586

$$D_4^0 = 0,907.$$

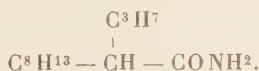
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.		II.
Poids de substance.	0,2152		0,2433
» de CO ²	0,6453		0,7302
» de H ² O.	0,2167		0,2437
soit			
	Trouvé.		Calculé
			pour
	I.	II.	C ¹³ H ²¹ N.
C pour 100.	81,79	81,85	81,67
H »	11,19	11,13	11

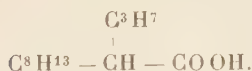
Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 16°).

	I.	II.
Poids de substance.	2 ^g , 2564	1 ^g , 7275
Volume.	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 10^{\circ} 31'$	$+ 8^{\circ} 2'$
Pouvoir rotatoire.	$[\alpha]_D^{16} = + 46^{\circ} 31'$	$+ 46^{\circ} 6'$

Propylcampholénamide



Acide propylcampholénique.



On chauffe au bain-marie 25^g de nitrile propylcampholénique avec une solution d'éthylate de sodium préparée en faisant dissoudre 10^g de sodium dans l'alcool absolu et en ajoutant 8^g d'eau. Au bout de 6 heures, on distille l'excès d'alcool. On ajoute de l'eau et l'on fait une extraction à l'éther. La solution aqueuse contient le sel de sodium de l'acide propylcampholénique. La solution étherée contient l'amide et le nitrile propylcampholénique.

On distille l'éther et, dans le résidu, on sépare le nitrile en

l'entraînant par un courant de vapeur d'eau. On rectifie l'amide dans le vide.

La propylcampholénamide est un liquide légèrement jaune distillant à 173° sous 12^{mm}. Elle est inactive.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,2435
» de CO ²	0,6681
» de H ² O.....	0,2349

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,3783
Volume d'azote.....	23 ^{cm} 3, 8
Température.....	18°
Hauteur barométrique.....	748 ^{mm} , 1

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C.
C pour 100.....	74,83	74,64
H »	10,75	11
N »	7,05	6,69

On ajoute de l'acide sulfurique à la solution alcaline contenant le propylcampholénate de sodium. L'acide est mis en liberté et on l'extrait à l'éther. Cette solution étherée est séchée sur du chlorure de calcium. On distille l'éther et l'on rectifie le produit sous pression réduite.

L'acide propylcampholénique est un liquide épais, incolore, inactif et distillant à 160° sous 12^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

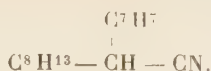
Poids de substance.....	^g 0,2041
» de CO ²	0,5541
» de H ² O.....	0,1895

soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²² O ² .
C pour 100.....	74,04	74,28
H »	10,32	10,45

Dans cette opération, nous avons obtenu 10^g d'amide et moins de 2^g d'acide. Nous avons répété cette opération sur 10^g d'amide et nous avons obtenu 4^g d'acide.

Nitrile benzylcampholénique



La benzylcamphoroxime a été préparée par M. Haller ⁽¹⁾ par le procédé de Crismer. Nous l'avons déshydratée par l'acide chlorhydrique et ensuite par le chlorure d'acétyle.

On chauffe au bain-marie pendant 8 heures, 30^g de benzylcamphoroxime avec 500^g d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée au carbonate de soude, séchée et distillée. Par rectification sous pression réduite, nous avons obtenu un liquide incolore distillant à 195° sous 14^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g , 5565	1 ^g , 8737
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 8^{\circ}28'$	$+ 10^{\circ}8'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 54^{\circ}23'$	$+ 54^{\circ}4'$

Nous avons aussi effectué cette déshydratation par le chlorure d'acétyle.

Sur 35^g d'oxime bien sèche, nous avons fait tomber goutte à goutte 50^g de chlorure d'acétyle. La réaction est vive et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. En 30 minutes, la réaction est terminée. On verse le contenu du ballon sur de la glace. L'excès du chlorure d'acétyle se décompose. On fait

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 834.

une extraction à l'éther. A la distillation nous avons obtenu un liquide ayant même point d'ébullition, 195° sous 14^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,5388	2 ^g ,481
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha = + 6^{\circ}50'$	$+ 10^{\circ}48'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 44^{\circ}24'$	$+ 43^{\circ}31'$

M. Béhal avait obtenu, en partant de la camphoroxime, un nitrile inactif par déshydratation à l'aide de l'acide chlorhydrique. Dans nos expériences sur la benzylcamphoroxime, la déshydratation par l'acide chlorhydrique donne le nitrile le plus actif.

Détermination de la densité.

Poids d'eau.....	10 ^g ,562
Poids d'un égal volume de nitrile benzylcampholénique.	10 ^g ,547

$$D_0^0 = 0,998.$$

Les analyses de ces deux corps nous ont donné les résultats suivants :

	Nitrile.	
	$[\alpha]_D + 54^{\circ}.$	$[\alpha]_D + 44^{\circ}.$
Poids de substance.....	0 ^g ,1732	0 ^g ,2209
» de CO ²	0,5405	0,6900
» de H ² O.....	0,1390	0,1788

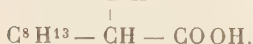
soit,

	Calculé pour C ¹⁷ H ²¹ N.	Trouvé.	
		I.	II.
C pour 100.....	85,36	85,11	85,19
H pour 100.....	8,78	8,89	8,99

Benzylcampholénamide



Acide benzylcampholénique



La saponification du nitrile benzylcampholénique de pouvoir rotatoire 44° et celle du nitrile de pouvoir rotatoire 54° nous ayant donné les mêmes produits inactifs, dans l'exposé de notre expérience, nous ne spécifierons pas spécialement duquel de ces deux produits nous sommes parti.

A une solution d'éthylate de sodium préparée avec 20^g de Na dans l'alcool absolu et 17^g d'eau, on ajoute 20^g de nitrile benzylcampholénique. On chauffe 8 heures au bain-marie. On distille alors l'excès d'alcool. On ajoute de l'eau et l'on extrait à l'éther. De la solution éthérée on sépare, comme dans les cas précédents, l'amide et le nitrile en entraînant ce dernier par un courant de vapeur d'eau. On rectifie l'amide dans le vide.

L'amide benzylcampholénique est un liquide légèrement jaune qui distille à 197° sous 12^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1568
» de CO ²	0,4553
» de H ² O.....	0,1299

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 2902
Volume d'azote.....	13 ^{cm} , 8
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm} , 3

soit,

	Trouvé.	Calculé pour CH ¹⁷ O ²³ N.
C pour 100	79,19	79,37
H »	9,20	8,94
H »	5,36	5,44

La solution aqueuse obtenue dans notre opération précédente contient le sel de sodium de l'acide benzylcampholénique.

On met cet acide en liberté par addition d'acide sulfurique. On l'extrait à l'éther. Cette solution, après distillation de l'éther laisse cristalliser l'acide.

L'acide benzylcampholénique est un corps blanc très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, la ligroïne. Par évaporation presque complète de sa solution alcoolique, il cristallise en masse. Il distille à 204° sous 12^{mm} et fond à 68°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1971
» de CO ²	0,5709
» de H ² O.....	0,1529

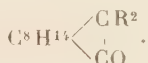
soit,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²² O ² .
C pour 100.....	79	79,07
H pour 100.....	8,63	8,52

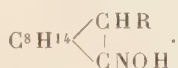
CONCLUSIONS.

I. Nous avons préparé des camphres dialcoylés symétriques et mixtes en faisant réagir un iodure ou chlorure alcoolique sur des camphres monoalcoylés, sodés à l'aide de l'amidure de sodium.

II. Nous avons ouvert la chaîne liée au C cétonique par l'action de l'amidure de sodium sur des composés



III. Nous avons déshydraté les oximes de forme



et avons obtenu les nitriles, les amides et les acides correspondants.

En résumé, nous avons préparé par le procédé à l'amidure de sodium :

Le monoéthylcamphre;

Le monopropylcamphre;

Le monobenzylcamphre.

Nous avons obtenu de plus les corps suivants :

Diéthylcamphre;

Diéthylbornéol;

Phényluréthane du diéthylbornéol;

Diéthylcampholamide;

Acide diéthylcampholique;

Diéthylcampholate de potassium;

Méthyléthylcamphre;

Méthyléthylbornéol;

Méthyléthylcampholamide;

Acide méthyléthylcampholique;

Allylbornéol;

Phényluréthane de l'allylbornéol;
 Diallylcamphre;
 Diallylbornéol;
 Diallylcampholamide;
 Dipropylcamphre;
 Dibenzylcamphre;
 Dibenzylbornéol;
 Phényluréthane de dibenzylbornéol;
 Dibenzylcampholamide;
 Éthylbenzylcamphre;
 Éthylbenzylcampholamide;
 Éthylcamphoroxime;
 Carbanilide de l'éthylcamphoroxime;
 Nitrile éthylcampholénique;
 Amide éthylcampholénique;
 Acide éthylcampholénique;
 Nitrile allylcampholénique;
 Amide allylcampholénique;
 Acide allylcampholénique;
 Allylcampholénate de plomb;
 Nitrile propylcampholénique;
 Amide propylcampholénique;
 Acide propylcampholénique;
 Nitrile benzylcampholénique;
 Amide benzylcampholénique;
 Acide benzylcampholénique.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Relations entre la composition d'un milieu cristallogène et celle des cristaux mixtes.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
45473 Quai des Grands-Augustins, 55.
